






WATER-SOLUBLE REACTIVE XANTHENE DYESTUFFS AND PROCESS FOR PREPARING THEM

Patent number: DE2132963
Publication date: 1973-01-18
Inventor: MEININGER FRITZ DIPL-CHEM DR; KOHLHAAS
FOLKER DIPL-CHEM DR
Applicant: HOECHST AG
Classification:
- international: (IPC1-7): C09B11/28
- european: C09B57/14; C09B62/002Z
Application number: DE19712132963 19710702
Priority number(s): DE19712132963 19710702

Also published as:

 US3888862 (A1)
 GB1392253 (A)
 FR2144737 (A1)
 BE785792 (A)
 CH559279 (B5)

Report a data error here

Abstract not available for DE2132963

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

[Faint, illegible handwritten notes]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑤1
①9 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

Int. Cl. 3:

C 09 B 57/00
D 06 P 1/38

DEUTSCHES PATENTAMT



DE 21 32 963 C 3

Patentschrift 21 32 963

①1

②1

③2

④3

⑤4

⑥5

Aktenzeichen: P 21 32 963.5-43
Anmeldetag: 2. 7. 71
Offenlegungstag: 18. 1. 73
Bekanntmachungstag: 24. 4. 80
Ausgabetag: 15. 1. 81
Patentschrift stimmt mit der Auslegeschrift überein

⑦0

Unionspriorität:

⑧2 ⑨3 ⑩1

⑪4

Bezeichnung: Wasserlösliche, reaktive Xanthenfarbstoffe, ihre Herstellung und ihre Verwendung

⑫3

Patentiert für: Hoechst AG, 6000 Frankfurt

⑬2

Erfinder: Meininger, Fritz, Dipl.-Chem. Dr., 6230 Frankfurt;
Kohlhaas, Folker, Dipl.-Chem. Dr., 6233 Kelkheim

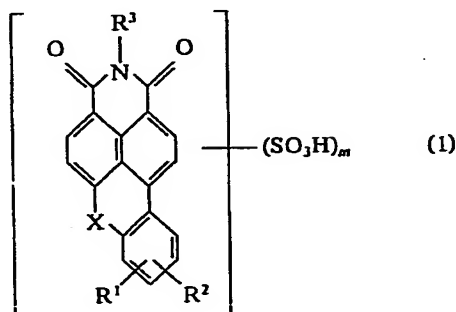
⑭5

Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:
Nichts ermittelt

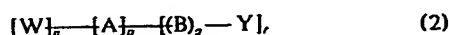
DE 21 32 963 C 3

Patentansprüche:

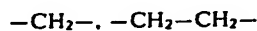
1. Wasserlösliche, reaktive Xanthenfarbstoffe der allgemeinen Formel (1)



in welcher R¹ und R² gleich oder verschieden sind und jedes ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Alkylgruppe von 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder eine Alkoxygruppe von 1—4 Kohlenstoffatomen bedeutet, X ein Sauerstoff- oder Schwefelatom oder eine Carbonyl-Gruppe darstellt und R³ einen Rest der allgemeinen Formel (2)



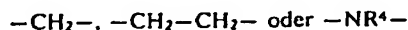
bedeutet, in welcher W die Gruppe der Formel



oder



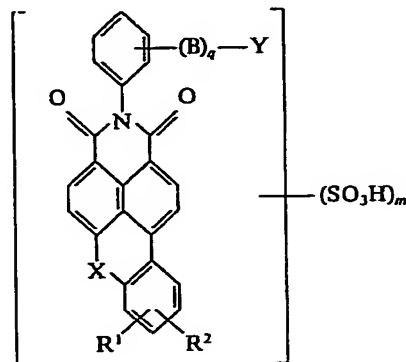
bedeutet, A für den Phenyl- oder Naphthylrest oder für den 2-wertigen Diphenyl-, Diphenyläther-, Diphenylamin-, Diphenylsulfid- oder Diphenylsulfon-Rest steht, wobei deren aromatischen Kerne durch Halogen, niederes Alkyl, niederes Alkoxy, Hydroxy, Carboxy, Sulfo oder Nitro substituiert sein können, B eine Gruppe der Formel



steht, worin R⁴ ein Wasserstoffatom oder eine niedere Alkylgruppe oder eine β-Hydroxyäthyl- oder β-Sulfoäthyl-Gruppe darstellt, Y eine Reaktivgruppe ist und n, p und q jedes für die Zahl Null oder 1 und r für die Zahl 1 oder 2 stehen.

2. Farbstoffe nach Anspruch 1 der allgemeinen Formel (1), dadurch gekennzeichnet, daß A den Phenyl- oder Naphthyl- oder den Diphenylrest darstellt, deren aromatischen Kerne durch die in Anspruch 1 genannten Substituenten substituiert sein können.

3. Farbstoffe nach Anspruch 1 der allgemeinen Formel



in welcher Y eine Gruppe der Formel

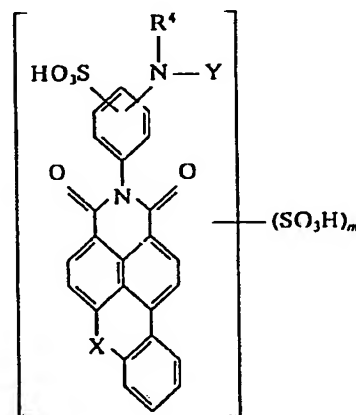


oder eine Gruppe der allgemeinen Formel



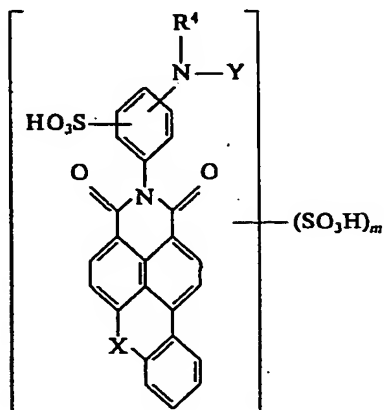
in welcher R die Hydroxygruppe oder einen anorganischen oder organischen Rest bedeutet, darstellt und R¹, R², X, B, m und q die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen haben.

4. Farbstoffe nach Anspruch 1 der allgemeinen Formel



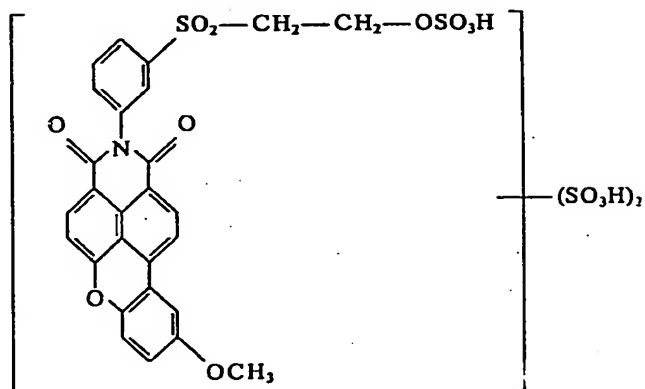
in welcher Y für einen Reaktivrest der heterocyclischen Reihe steht und X, R⁴ und m die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben.

5. Farbstoffe nach Anspruch 1 der allgemeinen Formel

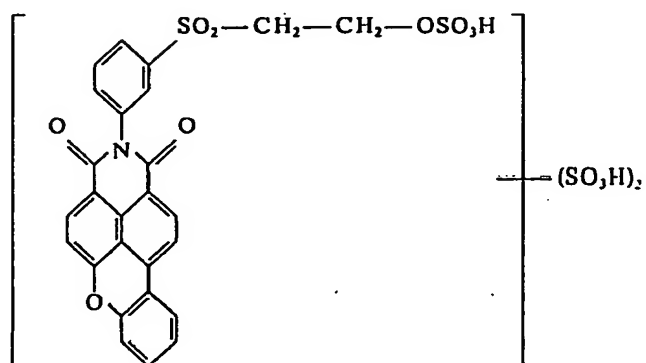


in welcher Y für einen aliphatischen Reaktivrest steht und X, R⁴ und m die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen haben.

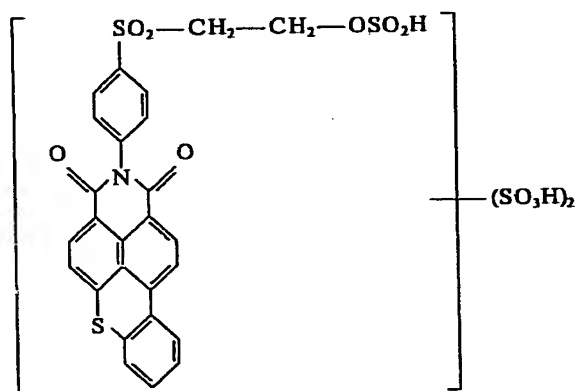
6. Der Farbstoff der Formel



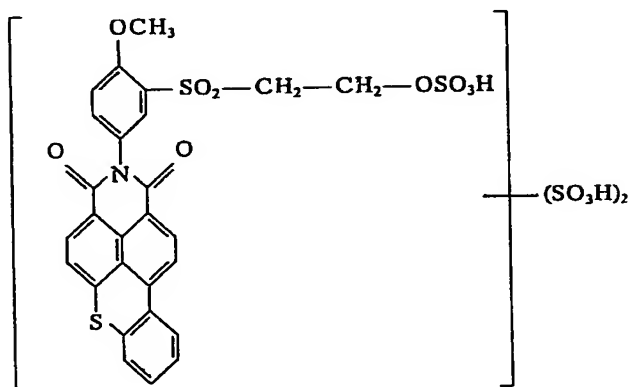
7. Der Farbstoff der Formel



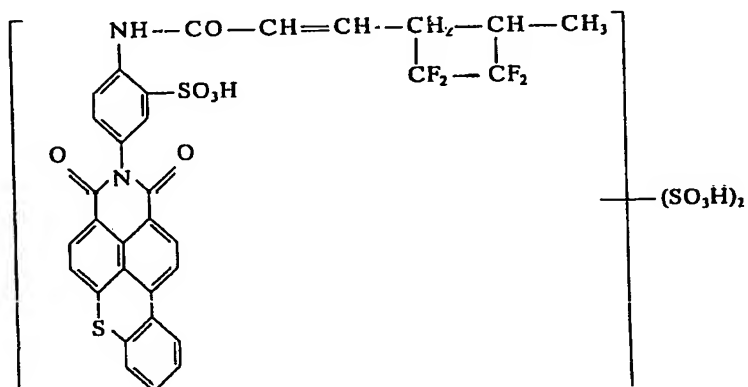
8. Der Farbstoff der Formel



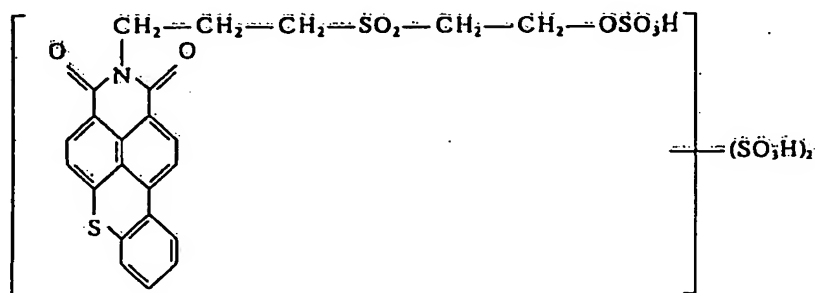
9. Der Farbstoff der Formel



10. Der Farbstoff der Formel

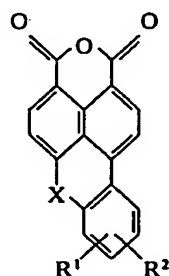


11. Der Farbstoff der Formel

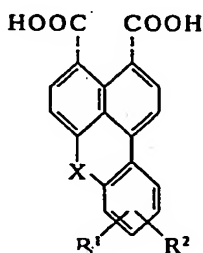


12. Verfahren zur Herstellung der Farbstoffe der allgemeinen Formel (1) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man

a) eine Verbindung der allgemeinen Formel (3a) oder (3b)

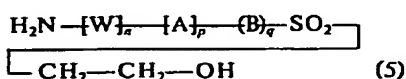
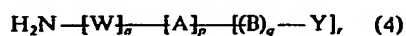


(3a)



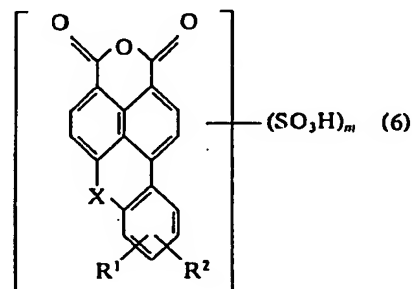
(3b)

in welchen R¹, R² und X die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben, mit einem Amin 55 der allgemeinen Formel (4) oder (5)

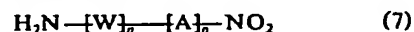


in welchen W, A, B, Y, n, p, q und r die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen haben, umsetzt und das Reaktionsprodukt anschließend durch Behandeln mit konzentrierter oder

rauchender Schwefelsäure in die Farbstoffe der allgemeinen Formel (1) überführt oder b) eine Verbindung der allgemeinen Formel (6)



in welcher R¹, R², X und m die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen haben, mit einem Amin der obengenannten und definierten Formel (4) umsetzt, oder c) eine Verbindung der obengenannten und definierten Formel (6) mit einem Amin der allgemeinen Formel (7)

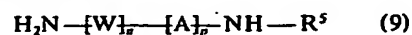


in welcher W, A, n und p die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen haben, umsetzt und die erhaltene Verbindung nach Reduktion der Nitrogruppe mit einer Verbindung der allgemeinen Formel



umsetzt, in welcher Z für einen abspaltbaren Substituenten steht und Y die in Anspruch 1 genannte Bedeutung hat, oder

d) eine Verbindung der obengenannten und definierten Formel (6) mit einem Amin der allgemeinen Formel



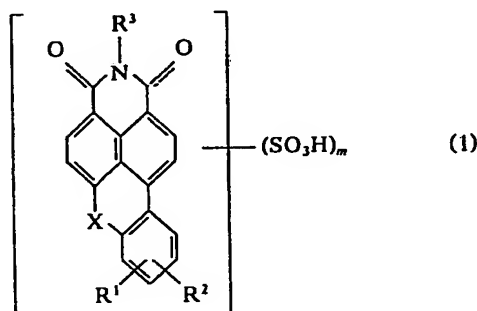
in welcher W, A, n und p die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen haben und R⁵ für eine Acylgruppe steht, umsetzt, in der erhaltenen

Verbindung die Acylaminogruppe hydrolysiert und die so erhaltene Aminoverbindung mit einer Verbindung der obengenannten und definierten Formel (8) umgesetzt oder

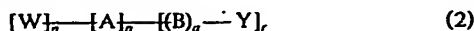
- e) eine Verbindung der oben angegebenen und definierten Formel (6) mit einem Amin der oben angegebenen und definierten Formel (5) umgesetzt und diese erhaltene Verbindung nach an sich bekannten Methoden in die Farbstoffe der allgemeinen Formel (1) überführt.

13. Verwendung von reaktiven Xanthenfarbstoffen der in Anspruch 1 genannten allgemeinen Formel (1) zum Färben oder Bedrucken von natürlichen oder regenerierten Cellulosefasern, Leder, Wolle, Seide, Polyamid- oder Polyurethanfasern.

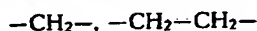
Die Erfindung betrifft neue, wasserlösliche, reaktive Xanthenfarbstoffe der allgemeinen Formel (1)



in welcher R¹ und R² gleich oder verschieden sind und jedes ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine Alkylgruppe von 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder eine Alkoxygruppe von 1-4 Kohlenstoffatomen bedeutet, X ein Sauerstoff- oder Schwefelatom oder eine Carbonyl-Gruppe darstellt und R³ einen Rest der allgemeinen Formel (2)



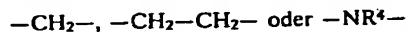
bedeutet, in welcher W die Gruppe der Formel



oder



bedeutet, A für den Phenyl- oder Naphthylrest oder für den 2-wertigen Diphenyl-, Diphenyläther-, Diphenylamin-, Diphenylsulfid- oder Diphenylsulfon-Rest steht, wobei deren aromatischen Kerne durch Halogen, niederes Alkyl, niederes Alkoxy, Hydroxy, Carboxy, Sulfo oder Nitro substituiert sein können, B eine Gruppe der Formel



steht, worin R⁴ ein Wasserstoffatom oder eine niedere Alkylgruppe oder eine β-Hydroxyäthyl- oder β-Sulfoäthyl-Gruppe darstellt, Y eine Reaktivgruppe ist und n, p und q jedes für die Zahl Null oder 1 und r für die Zahl 1 oder 2 stehen.

Halogenatome, die für die Formelreste R¹ und R² stehen oder als Substituenten in den aromatischen Kernen von A gebunden sein können, sind vorzugsweise Chlor- und Bromatome.

- Unter Reaktivgruppen Y werden solche verstanden, die eine oder mehrere reaktive Gruppen oder abspaltbare Substituenten aufweisen, welche beim Aufbringen der Farbstoffe auf Cellulosematerialien in Gegenwart säurebindender Mittel und ggf. unter Einwirkung von Wärme mit den Hydroxylgruppen der Cellulose oder beim Aufbringen auf Superpolyamidfasern, wie Wolle, mit den NH-Gruppen dieser Fasern unter Ausbildung kovalenter Bindungen zu reagieren vermögen. Derartige faserreaktive Gruppierungen sind aus der Literatur in großer Zahl bekannt.

Erfindungsgemäß geeignete Reaktivgruppen, welche mindestens einen abspaltbaren Substituenten an einen heterocyclischen oder an einen aliphatischen Rest gebunden enthalten, sind unter anderem solche, die mindestens einen reaktiven Substituenten an einen 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ring gebunden enthalten, wie an einen Monazin-, Diazin-, Triazin- z. B. Pyridin-, Pyrimidin, Pyridazin-, Pyrazin-, Thiazin-, Oxazin- oder asymmetrischen oder symmetrischen Triazinring, oder an ein derartiges Ringsystem, welches einen oder mehrere ankondensierte aromatische Ringe aufweist, wie ein Chinolin-, Phthalazin-, Cinnolin-, Chinazolin-, Chinoxalin-, Acridin-, Phenazin- und Phenanthridin-Ringsystem; die 5- oder 6-gliedrigen heterocyclischen Ringe, welche mindestens einen reaktiven Substituenten aufweisen, sind demnach bevorzugt solche, die ein oder mehrere Stickstoffatome enthalten und 5- oder bevorzugt 6-gliedrige carbocyclische Ringe ankondensiert enthalten können. Unter den reaktiven Substituenten am Heterocyclus sind beispielsweise zu erwähnen Halogen (Cl, Br oder F), Ammonium, einschließlich Hydrazinium, Sulfonium, Sulfonyl, Azido-(N₃), Rhodanido, Thio, Thioäther, Oxyäther, Sulfinsäure und Sulfonsäure. Im einzelnen sind beispielsweise

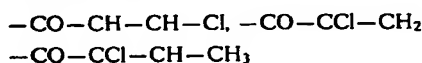
3-Chlor- und 3,6-Dichlor-1,2-diazinylreste, Mono- oder Dihalogen-symmetrische-triazinylreste, z. B. 2,4-Dichlortriazinyl-6-, 2-Amino-4-chlortriazinyl-6-, 2-Alkylamino-4-chlortriazinyl-6-, wie 2-Methylamino-4-chlortriazinyl-6-, 2-Äthylamino- oder 2-Propylamino-4-chlortriazinyl-6-, 2-β-Oxäthylamino-4-chlortriazinyl-6-, 2-Di-β-oxäthylamino-4-chlortriazinyl-6- und die entsprechenden Schwefelsäurehalbester, 2-Diäthylamino-4-chlortriazinyl-6-, 2-Morpholino- oder 2-Piperidino-4-chlortriazinyl-6-, 2-Cyclohexylamino-4-chlortriazinyl-6-, 2-Aryl-amino- und substituiertes Arylamino-4-chlortriazinyl-6-, wie 2-Phenylamino-4-chlortriazinyl-6-, 2-(o-, m- oder p-Carboxy- oder Sulfo-phenyl)-amino-4-chlortriazinyl-6-, 2-Alkoxy-4-chlortriazinyl-6-, wie 2-Methoxy- oder Äthoxy-4-chlortriazinyl-6-, 2-(Phenylsulfonylmethoxy)-4-chlortriazinyl-6-, 2-Aryloxy- und substituiertes Aryloxy-4-chlortriazinyl-6-, wie 2-Phenoxy-4-chlortriazinyl-6-, 2-(p-Sulfo-phenyl)-oxy-4-chlortriazinyl-6-,

2-(o-, m- oder p-Methyl- oder Methoxyphenyl)-oxy-4-chlortriazinyl-6-, 2-Alkylmercapto- oder 2-Arylmercapto- oder 2-(substituiertes Aryl)-mercapto-4-chlortriazinyl-6-, wie 2- β -Hydroxyäthyl)-mercapto-4-chlortriazinyl-6-, 2-Phenylmercapto-4-chlortriazinyl-6-, 2-(4'-Methylphenyl)-mercapto-4-chlortriazinyl-6-, 2-(2',4'-Dinitro)-phenylmercapto-4-chlortriazinyl-6-, 2-Methyl-4-chlortriazinyl-6-, 2-Phenyl-4-chlortriazinyl-6-, Mono-, Di- oder Trihalogenpyrimidinylreste, wie 2,4-Dichlorpyrimidinyl-6-, 2,4,5-Trichlorpyrimidinyl-6-, 2,4-Dichlor-5-nitro- oder -5-methyl- oder -5-carboxymethyl- oder -5-carboxy- oder -5-cyano- oder -5-vinyl- oder -5-sulfo- oder -5-mono-, -di- oder -trichlormethyl- oder -5-carboalkoxy-pyrimidinyl-6-, 2,6-Dichlorpyrimidin-4-carbonyl-, 2,4-Dichlorpyrimidin-5-carbonyl-, 2-Chlor-4-methylpyrimidin-5-carbonyl-, 2-Methyl-4-chlorpyrimidin-5-carbonyl-, 2-Methylthio-4-fluorpyrimidin-5-carbonyl-, 6-Methyl-2,4-dichlorpyrimidin-5-carbonyl-, 2,4,6-Trichlorpyrimidin-5-carbonyl-, 2,4-Dichlorpyrimidin-5-sulfonyl-, 2-Chlorchinoxalin-3-carbonyl-, 2- oder 3-Monochlorchinoxalin-6-carbonyl-, 2- oder 3-Monochlorchinoxalin-6-sulfonyl-, 2,3-Dichlorchinoxalin-6-carbonyl-, 2,3-Dichlorchinoxalin-6-sulfonyl-, 1,4-Dichlorphthalazin-6-sulfonyl- oder -6-carbonyl-, 2,4-Dichlorchinazolin-7- oder -6-sulfonyl- oder -carbonyl-, 2- oder 3- oder 4-(4',5'-Dichlorpyridazon-6'-yl-1')-phenylsulfonyl- oder -carbonyl-, β -(4',5'-Dichlorpyridazon-6'-yl-1')-äthylcarbonyl-, N-Methyl-N-(2,4-dichlortriazinyl-6)-(carbamyl-, N-Methyl-N-(2-methylamino-4-chlortriazinyl-6)-carbamyl-, N-Methyl-N-(2-dimethylamino-4-chlortriazinyl-6)-carbamyl-, N-Methyl- oder N-Äthyl-N-(2,4-dichlortriazinyl-6)-aminoacetyl-, N-Methyl-N-(2,3-dichlorchinoxalin-6-sulfonyl)-aminoacetyl-, N-Methyl-N-(2,3-dichlorchinoxalin-6-carbonyl)-aminoacetyl-, sowie die entsprechenden Brom- und Fluor-Derivate der oben erwähnten chloresubstituierten heterocyclischen Reste, unter diesen beispielsweise 2-Fluor-4-pyrimidinyl-, 2,6-Difluor-4-pyrimidinyl-, 2,6-Difluor-5-chlor-4-pyrimidinyl-, 2-Fluor-5,6-dichlor-4-pyrimidinyl-, 2,6-Difluor-5-methyl-4-pyrimidinyl-, 2,5-Difluor-6-methyl-4-pyrimidinyl-, 2-Fluor-5-methyl-6-chlor-4-pyrimidinyl 2-Fluor-5-nitro-6-chlor-4-pyrimidinyl, 5-Brom-2-fluor-4-pyrimidinyl, 2-Fluor-5-cyan-4-pyrimidinyl, 2-Fluor-5-methyl-4-pyrimidinyl, 2,5,6-Trifluor-4-pyrimidinyl, 5-Chlor-6-chlormethyl-2-fluor-4-pyrimidinyl, 2,6-Difluor-5-brom-4-pyrimidinyl, 2-Fluor-5-brom-6-methyl-4-pyrimidinyl, 2-Fluor-5-brom-6-chlormethyl-4-pyrimidinyl, 2,6-Difluor-5-chlor-methyl-4-pyrimidinyl, 2,6-Difluor-5-nitro-4-pyrimidinyl, 2-Fluor-6-methyl-4-pyrimidinyl, 2-Fluor-5-chlor-6-methyl-4-pyrimidinyl, 2-Fluor-5-chlor-4-pyrimidinyl, 2-Fluor-6-chlor-4-pyrimidinyl,

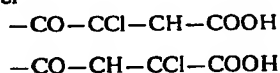
6-Trifluormethyl-5-chlor-2-fluor-4-pyrimidinyl, 6-Trifluormethyl-2-fluor-4-pyrimidinyl, 2-Fluor-5-nitro-4-pyrimidinyl, 2-Fluor-5-trifluormethyl-4-pyrimidinyl, 2-Fluor-5-phenyl- oder -5-methylsulfonyl-4-pyrimidinyl, 2-Fluor-5-carbonamido-4-pyrimidinyl, 2-Fluor-5-carbomethoxy-4-pyrimidinyl, 2-Fluor-5-brom-6-trifluormethyl-4-pyrimidinyl, 2-Fluor-6-carbonamido-4-pyrimidinyl, 2-Fluor-6-carbomethoxy-4-pyrimidinyl, 2-Fluor-6-phenyl-4-pyrimidinyl, 2-Fluor-6-cyan-4-pyrimidinyl, 2,6-Difluor-5-methylsulfonyl-4-pyrimidinyl, 2-Fluor-5-sulfonamido-4-pyrimidinyl, 2-Fluor-5-chlor-6-carbomethoxy-4-pyrimidinyl, 2,6-Difluor-5-trifluormethyl-4-pyrimidinyl; sulfonylgruppenhaltige Triazinreste, wie 2,4-Bis-(phenylsulfonyl)-triazinyl-6-, 2-(3'-Carboxyphenyl)-sulfonyl-4-chlortriazinyl-6-, 2-(3'-Sulfophenyl)-sulfonyl-4-chlortriazinyl-6-, 2,4-Bis-(3'-carboxy-phenylsulfonyl-1')-triazinyl-6-; sulfonylgruppenhaltige Pyrimidinringe, wie 2-Carboxymethylsulfonyl-pyrimidinyl-4-, 2-Methylsulfonyl-6-methyl-pyrimidinyl-4-, 2-Methyl-sulfonyl-6-äthyl-pyrimidinyl-4-, 2-Phenylsulfonyl-5-chlor-6-methyl-pyrimidinyl-4-, 2,6-Bis-methylsulfonyl-pyrimidinyl-4-, 2,6-Bis-methylsulfonyl-5-chlor-pyrimidinyl-4-, 2,4-Bis-methylsulfonyl-pyrimidin-5-sulfonyl, 2-Methylsulfonyl-pyrimidinyl-4-, 2-Phenyl-sulfonyl-pyrimidinyl-4-, 2-Trichlormethylsulfonyl-6-methyl-pyrimidinyl-4-, 2-Methylsulfonyl-5-chlor-6-methyl-pyrimidinyl-4-, 2-Methylsulfonyl-5-brom-6-methyl-pyrimidinyl-4-, 2-Methylsulfonyl-5-chlor-6-äthyl-pyrimidinyl-4-, 2-Methylsulfonyl-5-chlor-6-chlormethyl-pyrimidinyl-4-, 2-Methylsulfonyl-4-chlor-6-methyl-pyrimidin-5-sulfonyl-, 2-Methylsulfonyl-5-nitro-6-methyl-pyrimidinyl-4-, 2,5,6-Tris-methylsulfonyl-pyrimidinyl-4-, 2-Methylsulfonyl-5,6-dimethyl-pyrimidinyl-4-, 2-Äthylsulfonyl-5-chlor-6-methyl-pyrimidinyl-4-, 2-Methylsulfonyl-6-chlor-pyrimidinyl-4-, 2,6-Bis-methylsulfonyl-5-chlor-pyrimidinyl-4-, 2-Methylsulfonyl-6-carboxy-pyrimidinyl-4-, 2-Methylsulfonyl-5-carboxy-pyrimidinyl-4-, 2-Methylsulfonyl-6-carbomethoxy-pyrimidinyl-4-, 2-Methylsulfonyl-5-carboxy-pyrimidinyl-4-, 2-Methylsulfonyl-5-cyan-6-methoxy-pyrimidinyl-4-, 2-Methylsulfonyl-5-chlor-pyrimidinyl-4-, 2-Sulfoäthylsulfonyl-6-methyl-pyrimidinyl-4-, 2-Methylsulfonyl-5-brom-pyrimidinyl-4-, 2-Phenylsulfonyl-5-chlor-pyrimidinyl-4-, 2-Carboxymethylsulfonyl-5-chlor-6-methyl-pyrimidinyl-4-, 2-Methylsulfonyl-6-chlorpyrimidin-4- und -5-carbonyl-, 2,6-Bis-(methylsulfonyl)-pyrimidin-4- oder -5-carbonyl-, 2-Äthylsulfonyl-6-chlorpyrimidin-5-carbonyl-, 2,4-Bis-(methylsulfonyl)-pyrimidin-5-sulfonyl-, 2-Methylsulfonyl-4-chlor-6-methylpyrimidin-5-sulfonyl- oder -carbonyl-; ammoniumgruppenhaltige Triazinringe, wie 2-Trimethylammonium-4-phenylamino- oder -4-(o-, m- oder p-sulfophenyl)-aminotriazinyl-6-,

2-(1,1-Dimethylhydrazinium)-4-phenylamino- oder
 4-(o-, m- oder p-sulfophenyl)-aminotriazinyl-6-,
 2-(2-Isopropyliden-1,1-dimethyl)-hydrazinium-
 4-phenylamino- oder 4-(o-, m- oder p-sulfophenyl)-
 aminotriazinyl-6-, 2-N-Aminopyrrolidinium- oder
 2-N-Aminopiperidinium-4-phenylamino- oder
 4-(o-, m- oder p-sulfophenyl)-aminotriazinyl-6-,
 ferner 4-Phenylamino- oder 4-(sulfophenylamino)-
 triazinyl-6-Reste, die in 2-Stellung über eine
 Stickstoffbindung das 1,4-Bis-azabicyclo-[2,2,2]-
 octan oder das 1,2-Bis-aza-bicyclo-[0,3,3]-octan
 quartär gebunden enthalten,
 2-Pyridinium-4-phenylamino- oder
 4-(o-, m- oder p-sulfophenyl)-amino-triazinyl-6-
 sowie entsprechende 2-Oniumtriazinyl-6-Reste,
 die in 4-Stellung durch Alkylamino-, wie
 Methylamino-, Äthylamino- oder
 β -Hydroxyäthylamino-, oder Alkoxy-, wie
 Methoxy- oder Äthoxy-, oder Aroxy-, wie Phenoxo-
 oder Sulfophenoxy-Gruppen substituiert sind;
 2- oder 3-Monochlor- oder 2,3-Dichlorchinoxalin-
 derivate und die entsprechenden Bromver-
 bindungen; 2-Chlorbenzthiazol-5- oder
 -5-carbonyl- oder -5- oder -6-sulfonyl-2-Aryl-
 sulfonyl- oder -Alkylsulfonylbenzthiazol-5- oder
 -6-carbonyl- oder -5- oder -6-sulfonyl-, wie
 2-Methylsulfonyl- oder 2-Äthylsulfonyl-benz-
 thiazol-5- oder -6-sulfonyl- oder -carbonyl-,
 2-Phenylsulfonyl-benzthiazol-5- oder
 -6-sulfonyl- oder carbonyl- und die entsprechenden
 im ankondensierten Benzolring Sulfogruppen
 enthaltenden 2-Sulfonylbenzthiazol-5- oder
 -6-carbonyl- oder -sulfonyl-Derivate,
 2-Chlorbenzoxazol-5- oder 6-carbonyl- oder
 -sulfonyl-, 2-Chlorbenzimidazol-5- oder
 -6-carbonyl- oder sulfonyl-,
 2-Chlor-1-methylbenzimidazol-5- oder
 -6-carbonyl- oder sulfonyl-,
 2-Chlor-4-methylthiazol-(1,3)-5-carbonyl- oder
 -4- oder -5-sulfonyl-, N-Oxyd des 4-Chlor- oder
 4-Nitrochinolin-5-carbonyl.

Des weiteren sind Reaktivgruppen der aliphatischen
 Reihe zu nennen, wie Acryloyl-, Mono-, Di- oder Tri-
 chloracryloyl-, wie



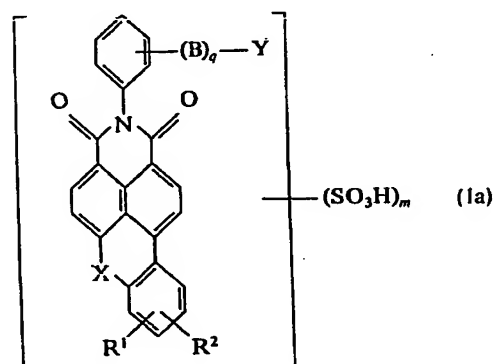
ferner



β -Chlorpropionyl-,
 3-Phenylsulfonylpropionyl-,
 3-Methylsulfonylpropionyl-,
 3-Phenylsulfonylpropionyl-,
 β -Sulfato-äthylaminosulfonyl-,
 Vinylsulfonyl-,
 β -Chloräthylsulfonyl-,
 β -Sulfatoäthylsulfonyl-,
 β -Phosphatoäthylsulfonyl-,
 β -Methylsulfonyl-äthylsulfonyl-,
 β -Phenylsulfonyl-äthylsulfonyl-,
 2-Fluor-2-chlor-3,3-difluorcyclobutan-
 1-carbonyl-,
 2,2,3,3-Tetrafluorocyclobutyl-1-acryloyl-,

β -(2,2,3,3-Tetrafluor-4-methyl-cyclobutyl-1)-
 acryloyl-,
 α - oder β -Bromacryloyl-,
 α - oder β -Alkyl- oder -Arylsulfonyl-
 acryloyl-Gruppe, wie
 α - oder β -Methylsulfonylacryloyl und
 β -Chloräthylsulfonyl-[2,2,1]-bicycloheptyl.

Als bevorzugt sind die erfindungsgemäßen Xanthen-
 farbstoffe der allgemeinen Formel (1) zu nennen, in
 welcher A den Phenylen- oder Naphthylen- oder den
 Diphenylenrest darstellt, deren aromatischen Kerne
 durch die oben für A genannten Substituenten substi-
 tuiert sein können, und worin die übrigen Formelglieder
 die obengenannten Bedeutungen haben; des weiteren
 sind bevorzugt Farbstoffe der allgemeinen Formel (1a)



in welcher Y eine Gruppe der Formel



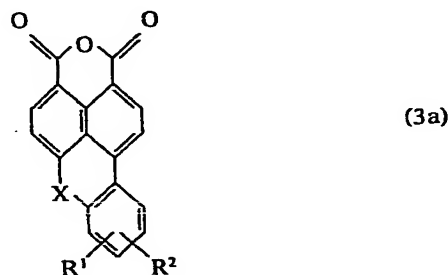
oder eine Gruppe der allgemeinen Formel



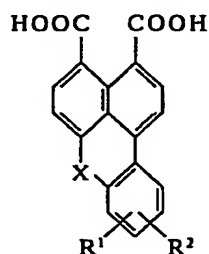
in welcher R die Hydroxygruppe oder einen anorgani-
 schen oder organischen Rest bedeutet, darstellt und R¹,
 R², X, B, m und q die obengenannten Bedeutungen
 haben.

Die Erfindung betrifft weiterhin Verfahren zur Her-
 stellung der Farbstoffe der allgemeinen Formel (1). Sie
 sind dadurch gekennzeichnet, daß man

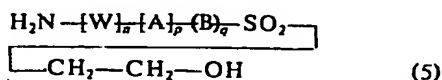
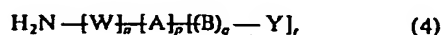
a) eine Verbindung der allgemeineren Formel (3a) oder
 (3b)



15

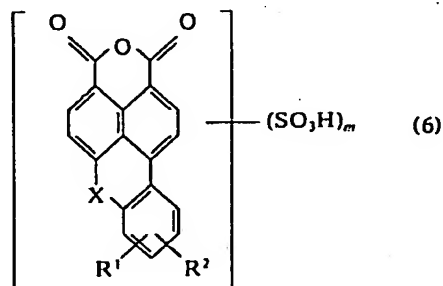


in welchen R¹, R² und X die in Anspruch 1 genannte Bedeutung haben, mit einem Amin der allgemeinen Formel (4) oder (5)



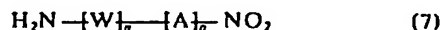
in welchen W, A, B, Y, n, p, q und r die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen haben, umsetzt und das Reaktionsprodukt anschließend durch Behandeln mit konzentrierter oder rauchender Schwefelsäure in die Farbstoffe der allgemeinen Formel (1) überführt oder

b) eine Verbindung der allgemeinen Formel (6)



in welcher R¹, R², X und m die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen haben, mit einem Amin der obengenannten und definierten Formel (4) umsetzt, oder

c) eine Verbindung der obengenannten und definierten Formel (6) mit einem Amin der allgemeinen Formel (7)



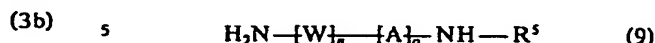
in welcher W, A, n und p die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen haben, umsetzt und die erhaltene Verbindung nach Reduktion der Nitrogruppe mit einer Verbindung der allgemeinen Formel



umsetzt, in welcher Z für einen abspaltbaren Substituenten steht und Y die in Anspruch 1 genannte Bedeutung hat, oder

16

d) eine Verbindung der obengenannten und definierten Formel (6) mit einem Amin der allgemeinen Formel



in welcher W, A, n und p die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen haben und R⁵ für eine Acylgruppe steht, umsetzt, in der erhaltenen Verbindung die Acylaminogruppe hydrolysiert und die so erhaltene Aminoverbindung mit einer Verbindung der obengenannten und definierten Formel (8) umsetzt, oder

e) eine Verbindung der oben angegebenen und definierten Formel (6) mit einem Amin der oben angegebenen und definierten Formel (5) umsetzt und diese erhaltene Verbindung nach an sich bekannten Methoden in die Farbstoffe der allgemeinen Formel (1) überführt.

Bei der Verfahrensvariante a) kann die Kondensationsreaktion mit äquimolaren Mengen oder mit überschüssigem Amin der Formel (4) oder (5) erfolgen. Sie kann in Wasser oder einem organischen Lösungsmittel, wie beispielsweise Methanol, Äthanol, Isopropanol oder einem Äthylenglykol-monoalkyläther, Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxid, analog wie in der deutschen Patentschrift 12 97 259 beschrieben, durchgeführt werden. Die Isolierung der Reaktionsprodukte geschieht auf die übliche Weise, die Behandlung mit konzentrierter oder rauchender Schwefelsäure bei Raumtemperatur oder erhöhter Temperatur, wobei der Sulfierungsgrad von der angewendeten Temperatur, der Konzentration der Schwefelsäure und der Reaktionszeit bestimmt wird. Zweckmäßigerweise wird bei Temperaturen von etwa 20°C bis etwa 170°C unter Verwendung von 95%iger oder rauchender Schwefelsäure mit einem SO₃-Gehalt von etwa 20% sulfiert.

Die Umsetzung nach der Verfahrensvariante b) — wobei die Verbindungen der allgemeinen Formel (6) auf bekannte Weise aus den Verbindungen der Formel (3a) bzw. (3b) erhalten werden können — kann ebenfalls mit äquimolaren Mengen oder mit einem Überschuß des Amins der allgemeinen Formel (4) in Wasser bei erhöhter Temperatur, gegebenenfalls unter Druck, erfolgen.

Bei den Verfahrensvarianten c) und d) kann bezüglich der Kondensationsreaktionen ebenfalls mit der äquimolaren Menge oder mit einem Überschuß des Amins der allgemeinen Formel (7) bzw. (9) in Wasser bei erhöhter Temperatur, gegebenenfalls in Gegenwart eines Kondensationsmittels, wie beispielsweise Natriumacetat, und gegebenenfalls unter Druck gearbeitet werden.

Geeignete Reaktivkomponenten der allgemeinen Formel (8) bei den Umsetzungen gemäß der Verfahrensvarianten c) und d) sind beispielsweise solche, die den vorgenannten Reaktivgruppen des Formelrestes Y zugrunde liegen, d. h. im allgemeinen die Halogenide, insbesondere die Chloride der genannten Acylkomponenten Y. Aus der großen Zahl der zur Verfügung stehenden Verbindungen seien hier auszugsweise erwähnt:

Diazine, wie 3-Chlor-1,2-diazin-6-carbonsäurechlorid,
3,6-Dichlor-1,2-diazin-4-carbonsäurechlorid,
Trihalogen-sym.-triazine, wie Cyanurchlorid und

Cyanurbromid, Dihalogen-monoamino- und am Stickstoffatom monosubstituierte Amino-sym.-triazine, wie 2,6-Dichlor-4-amino-triazin,
 2,6-Dichlor-4-methylaminotriazin,
 2,6-Dichlor-4-äthylaminotriazin,
 2,6-Dichlor-4-oxäthylaminotriazin,
 2,6-Dichlor-4-phenylaminotriazin,
 2,6-Dichlor-4-(o-, m- oder p-sulfophenyl)-aminotriazin,
 2,6-Dichlor-4-(2',3', -2',4', -3',4'- oder -3',5'-disulfophenyl)-aminotriazin,
 Dihalogenalkoxy- und -aryloxy-sym.-triazine, wie 2,6-Dichlor-4-methoxytriazin,
 2,6-Dichlor-4-äthoxytriazin,
 2,6-Dichlor-4-phenoxytriazin,
 2,6-Dichlor-4-(o-, m- oder p-sulfophenyl)-oxytriazin,
 Dihalogen-alkylmercapto- und -arylmercapto-sym.-triazine, wie 2,6-Dichlor-4-äthylmercaptotriazin,
 2,6-Dichlor-4-phenylmercaptotriazin,
 2,6-Dichlor-4-(p-methylphenyl)-mercaptotriazin;
 Tetrahalogenpyrimidine, wie Tetrachlor-, Tetrabrom- oder Tetrafluor-pyrimidin,
 2,4,6-Trihalogenpyrimidine, wie 2,4,6-Trichlor-, -Trimbrom- oder -Trifluor-pyrimidin,
 Dihalogenpyrimidine, wie 2,4-Dichlor-, -Dibrom- oder -Difluorpyrimidin;
 2,4,6-Trichlor-5-nitro- oder -5-methyl- oder -5-carbomethoxy- oder -5-carboäthoxy- oder -5-carboxymethyl- oder -5-mono-, -di- oder -trichlormethyl- oder -5-carboxy- oder -5-sulfo- oder -5-cyano- oder -5-vinyl-pyrimidin,
 2,4-Difluor-6-methylpyrimidin,
 2,6-Difluor-4-methyl-5-chlor-pyrimidin,
 2,4-Difluor-pyrimidin-5-äthylsulfon,
 2,6-Difluor-4-chlorpyrimidin,
 2,4,6-Trifluor-5-chlorpyrimidin,
 2,6-Difluor-4-methyl-5-brompyrimidin,
 2,4-Difluor-5,6-dichlor- oder -dibrompyrimidin,
 4,6-Difluor-2,5-dichlor- oder -dibrompyrimidin,
 2,6-Difluor-4-brompyrimidin,
 2,4,6-Trifluor-5-brompyrimidin,
 2,4,6-Trifluor-5-chlormethylpyrimidin,
 2,4,6-Trifluor-5-nitropyrimidin,
 2,4,6-Trifluor-5-cyanpyrimidin,
 2,4,6-Trifluorpyrimidin-5-carbonsäurealkylester oder -5-carbonsäureamide,
 2,6-Difluor-5-methyl-4-chlorpyrimidin,
 2,6-Difluor-5-chlorpyrimidin,
 2,4,6-Trifluor-5-methylpyrimidin,
 2,4,5-Trifluor-6-methylpyrimidin,
 2,4-Difluor-5-nitro-6-chlorpyrimidin,
 2,4-Difluor-5-cyanpyrimidin,
 2,4-Difluor-5-methylpyrimidin,
 6-Trifluormethyl-5-chlor-2,4-difluor-pyrimidin,
 6-Phenyl-2,4-difluorpyrimidin,
 6-Trifluormethyl-2,4-difluorpyrimidin,
 5-Trifluormethyl-2,4,6-trifluorpyrimidin,
 2,4-Difluor-5-nitro-pyrimidin,
 2,4-Difluor-5-trifluormethyl-pyrimidin,
 2,4-Difluor-5-methylsulfonyl-4-pyrimidin,
 2,4-Difluor-5-phenyl-pyrimidin,
 2,4-Difluor-5-carbonamido-pyrimidin,
 2,4-Difluor-5-carbomethoxy-pyrimidin,
 2,4-Difluor-6-trifluormethyl-pyrimidin,
 2,4-Difluor-5-brom-6-trifluormethyl-pyrimidin,

2,4-Difluor-6-carbonamido-pyrimidin,
 2,4-Difluor-6-carbomethoxy-pyrimidin,
 2,4-Difluor-6-phenyl-pyrimidin,
 2,4-Difluor-6-cyan-pyrimidin,
 2,4,6-Trifluor-5-methylsulfonyl-pyrimidin,
 2,4-Difluor-5-sulfonamido-pyrimidin,
 2,4-Difluor-5-chlor-6-carbomethoxy-pyrimidin,
 5-Trifluormethyl-2,4-difluorpyrimidin,
 2,4-Dichlorpyrimidin-5-carbonsäurechlorid,
 2,4,6-Trichlorpyrimidin-5-carbonsäurechlorid,
 2-Methyl-4-chlorpyrimidin-5-carbonsäurechlorid,
 2-Chlor-4-methylpyrimidin-5-carbonsäurechlorid,
 2,6-Dichlorpyrimidin-4-carbonsäurechlorid;
 Pyrimidin-Reaktivkomponenten mit absapfbaren Sulfonylgruppen, wie 2-Carboxymethylsulfonyl-4-chlorpyrimidin,
 2-Methylsulfonyl-4-chlor-6-methylpyrimidin,
 2,4-Bis-methylsulfonyl-6-methylpyrimidin,
 2,4-Bis-phenylsulfonyl-5-chlor-6-methylpyrimidin,
 2,4,6-Trismethylsulfonylpyrimidin,
 2,6-Bis-methylsulfonyl-4,5-dichlorpyrimidin,
 2,4-Bis-methylsulfonylpyrimidin-5-sulfonsäurechlorid,
 2-Methylsulfonyl-4-chlorpyrimidin,
 2-Phenylsulfonyl-4-chlorpyrimidin,
 2,4-Bis-trichlormethylsulfonyl-6-methylpyrimidin,
 2,4-Bis-methylsulfonyl-5-chlor-6-methylpyrimidin,
 2,4-Bis-methylsulfonyl-5-brom-6-chlor-methyl-pyrimidin,
 2-Methylsulfonyl-4,5-dichlor-6-methylpyrimidin,
 2-Methylsulfonyl-4,5-dichlor-6-chlor-methylpyrimidin,
 2-Methylsulfonyl-4-chlor-6-methyl-pyrimidin-5-sulfonsäurechlorid,
 2-Methylsulfonyl-4-chlor-5-nitro-6-methylpyrimidin,
 2,4,5,6-Tetramethylsulfonyl-pyrimidin,
 2-Methylsulfonyl-4-chlor-5,6-dimethylpyrimidin,
 2-Äthylsulfonyl-4,5-dichlor-6-methylpyrimidin,
 2-Methylsulfonyl-4,6-dichlorpyrimidin,
 2,4,6-Tris-methylsulfonyl-5-chlorpyrimidin,
 2-Methylsulfonyl-4-chlor-6-carboxypyrimidin,
 2-Methylsulfonyl-4-chlorpyrimidin-5-sulfonsäure,
 2-Methylsulfonyl-4-chlor-6-carbomethoxy-pyrimidin,
 2-Methylsulfonyl-4-chlor-pyrimidin-5-carbonsäure,
 2-Methylsulfonyl-4-chlor-5-cyan-6-methoxypyrimidin,
 2-Methylsulfonyl-4,5-dichlorpyrimidin,
 4,6-Bis-methylsulfonylpyrimidin,
 4-Methylsulfonyl-6-chlorpyrimidin,
 2-Sulfoäthylsulfonyl-4-chlor-6-methylpyrimidin,
 2-Methylsulfonyl-4-chlor-5-brompyrimidin,
 2-Methylsulfonyl-4-chlor-5-brom-6-methylpyrimidin,
 2,4-Bis-methylsulfonyl-5-chlorpyrimidin,
 2-Phenylsulfonyl-4,5-dichlorpyrimidin,
 2-Phenylsulfonyl-4,5-dichlor-6-methylpyrimidin,
 2-Carboxymethylsulfonyl-4,5-dichlor-6-methylpyrimidin,
 2-(2'- oder 3'- oder 4'-Carboxyphenylsulfonyl)-4,5-dichlor-6-methylpyrimidin,
 2,4-Bis-(2'- oder 3'- oder 4'-Carboxyphenylsulfonyl)-5-chlor-6-methylpyrimidin,
 2-Methylsulfonyl-6-chlorpyrimidin-4- oder -5-carbonsäurechlorid,

2-Äthylsulfonyl-6-chlorpyrimidin-4- oder -5-carbonsäurechlorid,
 2,6-Bis-(methylsulfonyl)-pyrimidin-4-carbonsäurechlorid,
 2-Methylsulfonyl-6-methyl-4-chlor- oder -4-brompyrimidin-5-carbonsäurechlorid oder -bromid,
 2,6-Bis-(methylsulfonyl)-4-chlorpyrimidin-5-carbonsäurechlorid;
 weitere Reaktivkomponenten der heterocyclischen Reihe mit reaktiven Sulfonylsubstituenten sind beispielsweise
 3,6-Bis-phenylsulfonyl-pyridazin,
 3-Methylsulfonyl-6-chlorpyridazin,
 3,6-Bis-trichlormethylsulfonylpyridazin,
 3,6-Bis-methylsulfonyl-4-methylpyridazin,
 2,5,6-Tris-methylsulfonylpyrazin,
 2,4-Bis-methylsulfonyl-1,3,5-triazin,
 2,4-Bis-methylsulfonyl-6-(3'-sulfophenylamino)-1,3,5-triazin,
 2,4-Bis-methylsulfonyl-6-N-methylanilino-1,3,5-triazin,
 2,4-Bis-methylsulfonyl-6-phenoxy-1,3,5-triazin,
 2,4-Bis-methylsulfonyl-6-trichloräthoxy-1,3,5-triazin,
 2,4,6-Tris-phenylsulfonyl-1,3,5-triazin,
 2,4-Bis-methylsulfonylchinazolin,
 2,4-Bis-trichlormethylsulfonylchinolin,
 2,4-Bis-carboxymethylsulfonylchinolin,
 2,6-Bis-(methylsulfonyl)-pyridin-4-carbonsäurechlorid und
 1-(4'-Chlorcarbonylphenyl)- oder 2'-chlorcarbonyl-äthyl)-4,5-bis-methylsulfonyl-pyridazon-(6);
 weitere heterocyclische Reaktivkomponenten mit beweglichem Halogen sind unter anderem
 2- oder 3-Monochlorchinoxalin-6-carbonsäurechlorid oder -6-sulfonsäurechlorid,
 2- oder 3-Monobromchinoxalin-6-carbonsäurebromid oder -6-sulfonsäurebromid,
 2,3-Dichlorchinoxalin-6-carbonsäurechlorid oder -6-sulfonsäurechlorid,
 2,3-Dibromchinoxalin-6-carbonsäurebromid oder -6-sulfonsäurebromid,
 1,4-Dichlorphthalazin-6-carbonsäurechlorid oder -6-sulfonsäurechlorid sowie die entsprechenden Bromverbindungen,
 2,4-Dichlorchinazolin-6- oder -7-carbonsäurechlorid oder -sulfonsäurechlorid sowie die entsprechenden Bromverbindungen,
 2- oder 3- oder 4-(4',5'-Dichlorpyridazon-6'-yl-1')-phenylsulfonsäurechlorid oder -carbonsäurechlorid sowie die entsprechenden Bromverbindungen,
 β-(4',5'-Dichlorpyridazon-6'-yl-1')-äthylcarbonsäurechlorid,
 2-Chlorchinoxalin-3-carbonsäurechlorid und die entsprechende Bromverbindung,
 N-Methyl-N-(2,4-dichlortriazinyl-6)-carbamidsäurechlorid,
 N-Methyl-N-(2-chlor-4-methylamino-triazinyl-6)-carbamidsäurechlorid,
 N-Methyl-N-(2-chlor-4-dimethylamino-triazinyl-6)-carbamidsäurechlorid,
 N-Methyl- oder N-Äthyl-N-(2,4-dichlortriazinyl-6)-aminoacetylchlorid,
 N-Methyl-, N-Äthyl- oder N-Hydroxyäthyl-N-(2,3-dichlorchinoxalin-6-sulfonyl- oder -6-carbonyl)-aminoacetylchlorid und die entsprechenden Bromderivate, ferner

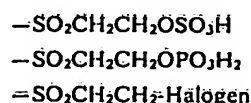
2-Chlorbenzthiazol-5- oder -6-carbonsäurechlorid oder -5- oder -6-sulfonsäurechlorid und die entsprechenden Bromverbindungen,
 2-Arylsulfonyl- oder 2-Alkylsulfonyl-benzthiazol-5- oder -6-carbonsäurechlorid oder -5- oder -6-sulfonsäurechlorid, wie
 2-Methylsulfonyl- oder 2-Äthylsulfonyl- oder 2-Phenylsulfonyl-benzthiazol-5- oder -6-sulfonsäurechlorid oder -5- oder -6-carbonsäurechlorid sowie die entsprechenden im ankondensierten Benzolring Sulfonsäuregruppen enthaltenden 2-Sulfonylbenzthiazol-Derivate,
 3,5-Bis-methylsulfonyl-isothiazol-4-carbonsäurechlorid,
 2-Chlorbenzoxazol-5- oder -6-carbonsäurechlorid oder -sulfonsäurechlorid sowie die entsprechenden Bromderivate,
 2-Chlor-1-methylbenzimidazol-5- oder -6-carbonsäurechlorid oder -sulfonsäurechlorid sowie die entsprechenden Bromderivate,
 2-Chlor-4-methylthiazol-(1,3)-5-carbonsäurechlorid oder -4- oder -5-sulfonsäurechlorid,
 2-Chlorthiazol-4- oder -5-sulfonsäurechlorid und die entsprechenden Bromderivate.

Aus der Reihe der aliphatischen Reaktivkomponenten sind beispielsweise zu erwähnen:

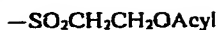
Acrylsäurechlorid, Mono-, Di- oder Trichloracrylsäurechlorid,
 3-Chlorpropionsäurechlorid,
 3-Phenylsulfonyl-propionsäurechlorid,
 3-Methylsulfonyl-propionsäurechlorid,
 3-Äthylsulfonyl-propionsäurechlorid,
 3-Chloräthansulfochlorid,
 Chlormethansulfochlorid,
 2-Chloracetylchlorid,
 2,2,3,3-Tetrafluorcyclobutan-1-carbonsäurechlorid,
 β-(2,2,3,3-Tetrafluorcyclobutyl-1)-acrylsäurechlorid,
 β-(2,2,3,3-Tetrafluor-4-methyl-cyclobutyl-1)-acrylsäurechlorid,
 β-(2,3,3-Trifluor-2-chlorcyclobutan-1)-carbonsäurechlorid,
 β-Methylsulfonyl-acrylsäurechlorid,
 α-Methylsulfonyl-acrylsäurechlorid,
 α-Bromacrylsäurechlorid,
 β-Bromacrylsäurechlorid und
 β-Chloräthylsulfonyl-chlorcarbonyl-[2,2,1]-cycloheptan.

Diese Kondensationsreaktionen werden im allgemeinen in wäßrigem, organischem oder wäßrig-organischem Medium in schwach alkalischen, neutralen oder schwach saurem Bereich durchgeführt.

Die erfindungsgemäßen Farbstoffe der Formel (1) mit Y gleich einem Reaktivrest aus der Vinylsulfonreihe werden aus den entsprechenden Verbindungen mit Y gleich der β-Hydroxyäthylsulfonylgruppe durch Behandeln mit Sulfatierungsmitteln, Phosphorylierungsmitteln, Halogenierungsmitteln, Alkyl- oder Arylsulfonsäurehalogeniden oder -carbonsäurehalogeniden oder -carbonsäureanhydriden gewonnen, wobei Y für die Gruppe



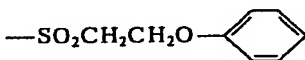
oder



steht. Die so erhaltenen Farbstoffe können gegebenenfalls durch Behandeln mit alkalisch wirkenden Mitteln, wie beispielsweise Alkalihydroxid oder Alkalicarbonat, wie Natriumhydroxid oder Natriumcarbonat, in Farbstoffe der allgemeinen Formel (1), in welcher Y die Gruppierung $-\text{SO}_2-\text{CH}-\text{CH}_2$ bedeutet, überführt und die so erhaltenen Farbstoffe gegebenenfalls durch Umsetzung (Addition) mit Salzen der Thioschwefelsäure, wie Natriumthiosulfat, mit Dialkylaminen, wie Dimethyl- oder Diäthylamin, oder mit Phenol in Farbstoffe der allgemeinen Formel (1), in der Y

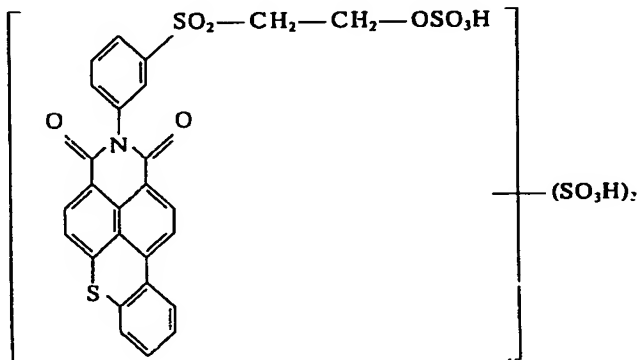


oder



bedeutet, überführt werden.

Geeignete Sulfatierungsmittel sind beispielsweise konzentrierte Schwefelsäure, Chlorsulfonsäure, Amidosulfonsäure oder Schwefeltrioxid abgebende Verbindungen. Geeignete Phosphorylierungsmittel sind beispielsweise konzentrierte Phosphorsäure, Pyro-, Meta- oder Polyphosphorsäure, Polyphosphorsäurealkylester, Phosphoroxchlorid oder Gemische aus Phosphorsäure und Phosphor-(V)-oxid. Als Halogenierungsmittel können beispielsweise Thionylchlorid oder Thionylbromid verwendet werden.



entspricht, in 400 Gewichtsteilen Wasser angerührt, mit Natriumacetat neutralisiert und mit Kochsalz abgeschieden. Nach dem Trocknen und Mahlen erhält man ein orangefarbenes Pulver, das sich mit rotstichig gelber Farbe in Wasser löst. Stark verdünnte Lösungen zeigen grüne Fluoreszenz.

30 Gewichtsteile des so erhaltenen Farbstoffs werden mit 80 Gewichtsteilen Harnstoff vermischt und in 250 Gewichtsteilen Wasser bei etwa 80°C gelöst. Bei 40°C werden in diese Lösung 400 Gewichtsteile neutrale Alginatverdickung und 15 Gewichtsteile Natriumbicarbonat eingerührt. Nach dem Aufdrucken auf Baumwollgewebe wird getrocknet und 10 Minuten gedämpft. Anschließend wird gebleicht und gespült. Man erhält ein

Die Isolierung der nach den beschriebenen Verfahren erhältlichen Xanthenfarbstoffe der Formel (1) erfolgt durch Aussalzen, beispielsweise mit Natriumchlorid oder Kaliumchlorid oder durch Sprühtrocknung des Herstellungsgemisches.

Die neuen reaktiven Xanthenfarbstoffe der genannten allgemeinen Formel (1) eignen sich sehr gut zum Färben und Bedrucken verschiedener Fasermaterialien, wie beispielsweise Wolle, Seide, Leder, Polyamid- oder Polyurethanasfasern, insbesondere jedoch von celluloseenthaltenden Fasermaterialien, wie beispielsweise Baumwolle, Zellwolle und Leinen. Sie können dabei nach den technisch allgemein gebräuchlichen Färb- und Druckverfahren für Reaktivfarbstoffe eingesetzt werden und ergeben auf Cellulosefasermaterialien in Gegenwart alkalischer Mittel kräftige, grünstichiggelbe bis rotstichiggelbe Färbungen und Drucke von teilweise hoher Brillanz und guten Echtheitseigenschaften, insbesondere NaBechtheitseigenschaften.

Beispiel 1

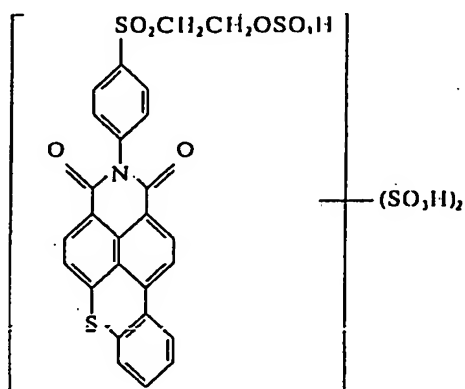
15 Gewichtsteile Benzoethioxanthendicarbonsäureanhydrid werden in 100 Gewichtsteilen Dimethylformamid mit 21 Gewichtsteilen 3-Aminophenyl-β-oxäthylsulfon verrührt und 6 Stunden am Rückfluß gekocht. Das gebildete Kondensationsprodukt wird isoliert durch Verdünnen mit Wasser, Abfiltrieren und Auswaschen mit Wasser und Alkohol. Das getrocknete und gemahlene Reaktionsprodukt wird in 90 Gewichtsteile 20%iges Oleum eingetragen, über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die entstandene Lösung wird auf 400 Gewichtsteile Eis gegossen, mit 120 Gewichtsteilen Kochsalz versetzt, und der ausgeschiedene Farbstoff, dem in der Form der freien Säure folgende Formel

sehr brillantes, rotstichig-gelbes Druckmuster, das gegenüber Waschbehandlungen sehr gut beständig ist.

Beispiel 2

23 Gewichtsteile Benzoethioxanthendicarbonsäureanhydrid-disulfosäure werden in 250 Gewichtsteilen Wasser mit 38 Gewichtsteilen Natriumacetat und 12 Gewichtsteilen 4-Aminophenyl-β-oxäthylsulfon 2 Stunden am Rückfluß gekocht. Das gebildete Kondensationsprodukt wird mit Kochsalz abgeschieden, getrocknet und gemahlen und in die dreifache Gewichtsmenge Monohydrat eingerührt. Nach Rühren über Nacht wird auf Eis gegossen, mit Calciumcarbonat auf-

gearbeitet und im Filtrat der Farbstoff, dem in Form der freien Säure folgende Formel zukommt,

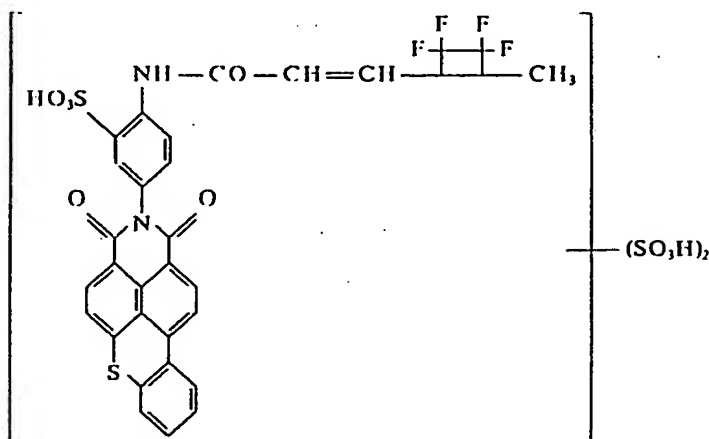


mit Kaliumchlorid ausgesalzen. Nach dem Trocknen und Mahlen erhält man ein orangerotes Farbstoffpulver, das sich mit rotstichig-gelber Farbe in Wasser löst. Stark verdünnte Lösungen zeigen grüne Fluoreszenz.

Ein Baumwollgewebe wird mit einer Flotte imprägniert, die 40 g des so erhaltenen Farbstoffs, 30 g Natriumsulfat und 16 ml 32,5%ige Natronlauge pro Liter enthält, auf eine Docke aufgewickelt, in eine Plastikfolie eingehüllt und 8 Stunden verweilen gelassen. Nach dem Spülen und Seifen erhält man eine sehr brillante rotstichig-gelbe Färbung von guten NaBechtheiten.

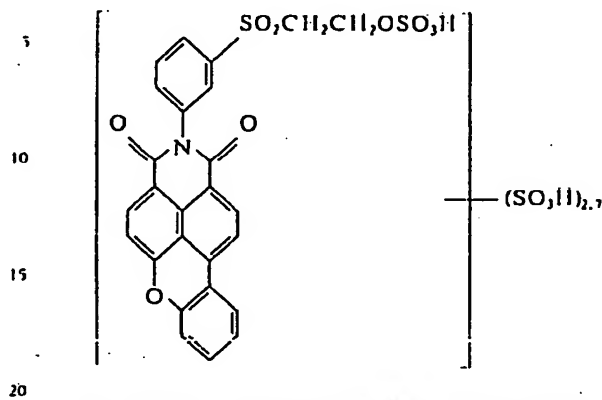
Beispiel 3

Setzt man 28 Gewichtsteile einer Benzoxanthencarbonsäureanhydrid-sulfosäure mit 2,7 Sulfogruppen in Form ihres Natriumsalzes in 500 Gewichtsteilen Wasser mit 11 Gewichtsteilen 3-Aminophenyl- β -oxäthylsulfon ähnlich wie in Beispiel 2 beschrieben



Eine in üblicher Weise in schwach essigsäurem Bade hergestellte 2%ige Färbung auf Polyamidfasern ergibt nach schwach alkalischer Nachbehandlung eine leuchtend rotstichig-gelbe Färbung von guten Waschechtheiten.

um, so erhält man einen Farbstoff, der als freie Säure folgende Formel hat:



Die wäßrigen Lösungen dieses Farbstoffs sind grünstichig gelb und zeigen grüne Fluoreszenz.

Auf Wolle erhält man waschechte, grünstichig-gelbe Färbungen hoher Brillanz.

Beispiel 4

23 Gewichtsteile Benzoanthracendicarbonsäureanhydrid-disulfosäure und 11 Gewichtsteile 1,4-Diaminobenzol-2-sulfosäure werden unter Zusatz von Natronlauge in 300 Gewichtsteilen Wasser neutral gelöst und unter Zusatz von 10 Gewichtsteilen Eisessig 20 Stunden am Rückfluß gekocht. Nun werden bei $5-10^\circ\text{C}$ 20 Gewichtsteile β -(2,2,3,3-Tetrafluor-4-methyl-cyclobutyl)-acrylsäurechlorid zugetropft, wobei die freiwerdende Säure durch Einstreuen von Natriumcarbonat neutralisiert wird. Der entstandene Farbstoff wird durch Versetzen mit gesättigter Kochsalzlösung isoliert. Man erhält ein orange-rotes Pulver, das sich rotstichig-gelb, in großer Verdünnung mit grüner Fluoreszenz in Wasser löst.

Der neue Farbstoff entspricht in Form der freien Säure der Formel

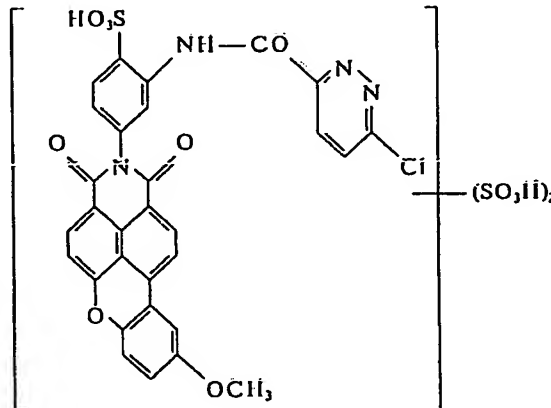
Beispiel 5

25 Gewichtsteile Methoxybenzoanthracendicarbonsäureanhydrid-disulfosäure werden in 300 Gewichtsteilen Wasser mit 25 Gewichtsteilen 3-Nitro-anilin-

4-sulfosäure im Neutralbereich bei 110° kondensiert und das Kondensationsprodukt anschließend in Gegenwart von 10 Gewichtsteilen Raney-Nickel bei 50 at Wasserstoff hydriert. Nun wird vom Katalysator abfiltriert, mit 8 Gewichtsteilen Natriumacetat (wasserfrei) und 8 Gewichtsteilen 3-Chlor-1,2-diazin-6-carbonsäurechlorid versetzt, durch langsame Zugabe einer Lösung

von Natriumcarbonat in Wasser und mehrstündiges Rühren die Reaktion zu Ende geführt und der gebildete Farbstoff mit Kochsalz ausgesalzen. Man erhält ein orangerotes Pulver, das sich mit gelber Farbe in Wasser löst und in starker Verdünnung grün fluoresziert.

In Form der freien Säure kommt dem Farbstoff folgende Formel zu:



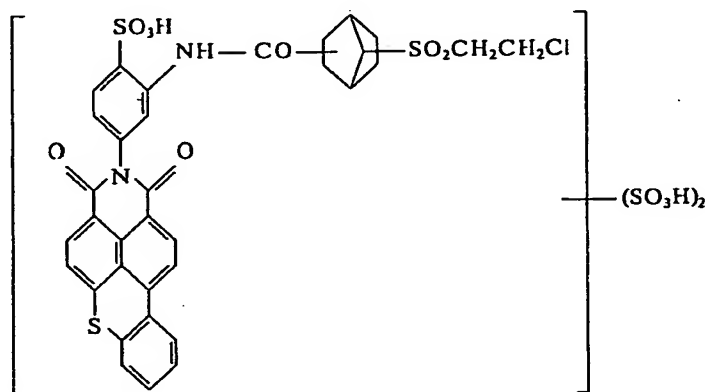
In Gegenwart von Natriumbicarbonat erhält man einen brillanten, grünstichig-gelben Baumwolldruck von guten Naßecktheiten.

Beispiel 6

23 Gewichtsteile Benzothioxanthendicarbonsäureanhydrid-disulfosäure und 13 Gewichtsteile 3-Acetamino-anilin-4-sulfosäure werden in 300 Gewichtsteilen Wasser unter Zusatz von Natronlauge neutral gelöst und 40 Stunden am Rückfluß gekocht. Dann werden

200 Gewichtsteile konz. Salzsäure hinzugegeben und 5 Stunden gekocht.

Das mit Kochsalz abgeschiedene Hydrolyseprodukt wird in 300 Gewichtsteilen Wasser angerührt, mit Natronlauge neutralisiert, mit 5 Gewichtsteilen Natriumbicarbonat und 50 Gewichtsteilen Äthylenchlorid versetzt. Anschließend wird portionsweise mit 16 Gewichtsteilen β -Chloräthyl-chlorcarbonyl-[2.2.1]-cycloheptan versetzt und die freiwerdende Säure jeweils mit Natronlauge neutralisiert. Nach einigem Rühren werden die Phasen getrennt und der Farbstoff, der in Form der freien Säure folgende Formel hat,



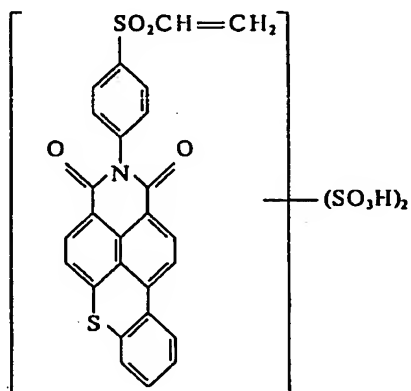
aus der wäßrigen Phase mit Kaliumchlorid ausgesalzen.

Der Farbstoff, der als gelbrotes Pulver anfällt, löst sich mit rotstichig-gelber Farbe in Wasser, zeigt in verdünnten Lösungen grüne Fluoreszenz und ergibt auf

Cellulosefasern in Gegenwart von Natriumcarbonat brillante gelbe Färbungen und Drucke von guten Naßecktheiten.

Beispiel 7

10 Gewichtsteile des nach Beispiel 1 erhaltenen Farbstoffs werden in 10 Gewichtsteilen Wasser gelöst und mit Natronlauge auf pH 12 gestellt. Nach kurzem Rühren bei diesem pH wird mit Salzsäure neutralisiert und das Reaktionsprodukt mit Natriumchlorid ausgesalzen. Der Farbstoff, der als orangerotes Pulver anfällt, entspricht der Formel

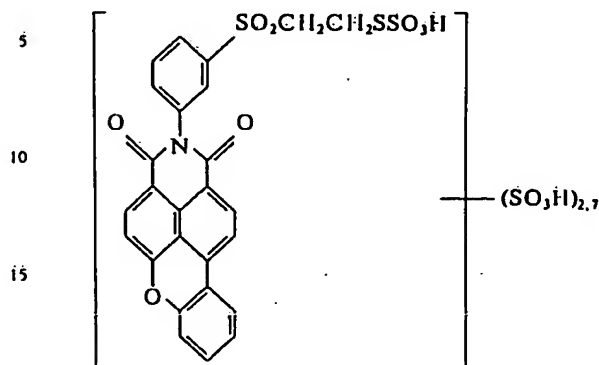


Er löst sich mit rotstichig-gelber Farbe in Wasser, verdünnte Lösungen zeigen grüne Fluoreszenz. Beim Färben und Bedrucken von Cellulosefasern in Abwesenheit alkalisch wirkender Mittel, jedoch bei Anwendung einer alkalischen Nachbehandlung erhält man waschechte rotstichig-gelbe Färbungen und Drucke.

Beispiel 8

77 Gewichtsteile des nach Beispiel 3 erhaltenen Farbstoffs werden in 800 ml Wasser gelöst und mit Natronlauge auf pH 12 gestellt. Nach kurzem Rühren wird mit Salzsäure auf pH 6 neutralisiert. Nun werden bei 70–75° 25 Gewichtsteile Natriumthiosulfat eingetragen und der pH-Wert 6 mit 50%iger Essigsäure gehalten.

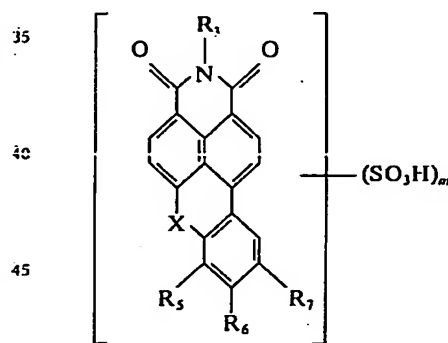
Nach 5 Stunden wird filtriert und der Farbstoff folgender Formel



mit KCl abgeschieden.

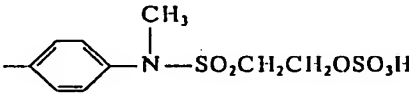
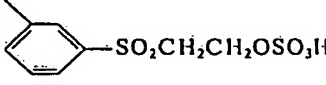
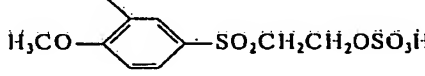
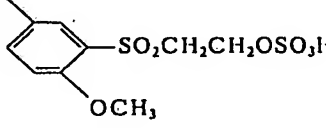
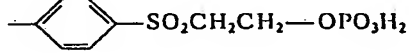
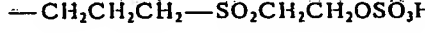
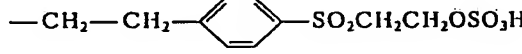
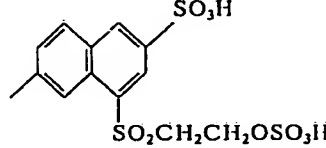
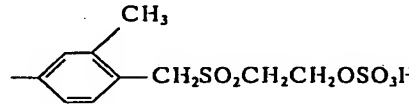
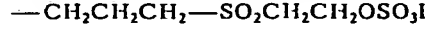
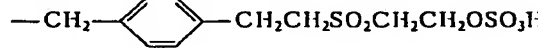
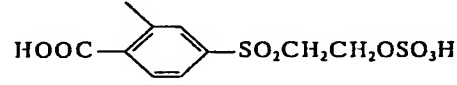
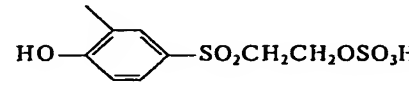
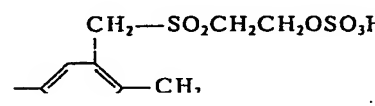
Er löst sich mit gelber Farbe und grüner Fluoreszenz in Wasser und ergibt auf Cellulosefasergewebe in Gegenwart von Natronlauge brillante grünstichig-gelbe Drucke und Färbungen.

In ähnlicher Weise, wie in den vorstehenden Beispielen beschrieben, können die in der nachstehenden Tabelle aufgeführten Farbstoffe hergestellt werden. Sie ergeben auf Cellulosematerialien ebenfalls grünstichig-gelbe bis rotstichig-gelbe Färbungen und Drucke von ähnlichen guten Echtheiten.



Bsp.	m	X	R ₅	R ₆	R ₇	R ₃
9	1,2	O	H	H	OCH ₃	
10	2	O	H	H	H	
11	1,4	O	CH ₃	H	H	

Fortsetzung

Bsp.	m	X	R ₅	R ₆	R ₇	R ₃
12	2,8	O	H	Cl	H	
13	1,1	S	H	H	H	
14	1,5	S	H	H	H	
15	2	S	H	H	H	
16	2,6	S	H	CH ₃	CH ₃	
17	2	S	H	H	H	
18	2	S	H	H	H	
19	2	S	H	H	H	
20	2	S	H	H	H	
21	2	O	H	H	H	
22	2	S	H	H	H	
23	2	S	H	H	H	
24	2	S	H	H	H	
25	2	S	H	H	H	

Fortsetzung

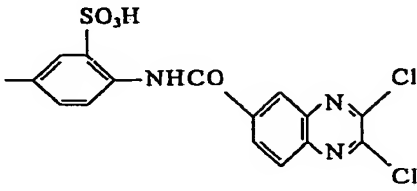
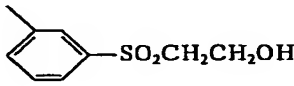
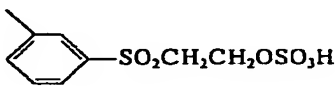
Bsp.	m	X	R ₅	R ₆	R ₇	R ₃
26	2	S	H	H	H	
27	2	S	H	H	H	
28	2,6	S	H	H	H	
29	2,6	S	H	H	H	
30	2	S	H	CH ₃	CH ₃	
31	2	S	H	H	H	
32	2	S	H	H	H	
33	2	S	H	H	H	
34	2	S	H	H	H	

21 32 963

33

34

Fortsetzung

Bsp.	m	X	R ₅	R ₆	R ₇	R ₃
35	2	S	H	H	H	
36	2	S	H	H	H	
37	2	CO	H	H	H	

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☒ FADED TEXT OR DRAWING

☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)